(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-329496

(43)公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

 \mathbf{F} I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 〇L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平11-66663	(71)出願人	000005887
			三井化学株式会社
(22)出願日	平成11年(1999) 3 月12日		東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
		(72)発明者	林 剛 史
(31)優先権主張番号	特願平10-60951		千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
(32)優先日	平10(1998) 3月12日		井化学株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	桧 原 昭 男
			千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
			井化学株式会社内
		(72)発明者	丹 弘 明
			千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
			井化学株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

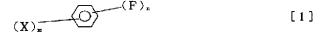
(54) 【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 安全性に優れた非水電解液を提供する。

【解決手段】 フッ素原子および芳香族環を有するフッ素含有芳香族化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなることを特徴とする非水電解液。前記フッ素含有芳香族化合物は、下記一般式[1]で表される少なくとも一種の化合物である。

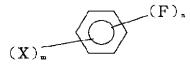
【化1】



(式中、Xは、炭素数 $1\sim10$ の炭化水素基、または酸素原子,硫黄原子,窒素原子、リン原子およびフッ素原子から選ばれる少なくとも 1 種と炭素原子とを含む基を示し、n は $1\sim5$ の整数であり、m は $0\sim3$ の整数であり、 $m+n\leq6$ である。)

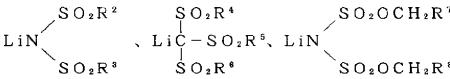
【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素原子および芳香族環を有するフッ素 含有芳香族化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなる ことを特徴とする非水電解液。



(式中、Xは、炭素数1~10の炭化水素基、または酸 素原子,硫黄原子,窒素原子、リン原子およびフッ素原子 から選ばれる少なくとも1種と炭素原子とを含む基を示 し、nは1~5の整数であり、mは0~3の整数であ り、m+n≤6である。)

【請求項3】前記非水溶媒が、環状カーボネートおよび /または鎖状カーボネートを含むことを特徴とする請求 項1または2に記載の非水電解液。



(式中、R1~R8は、互いに同一であっても異なってい てもよく、炭素数1~6のパーフルオロアルキル基であ る)から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とす る請求項1~4のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項6】請求項1~5のいずれかに記載の非水電解 液と、

負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リ チウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料、リ チウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化スズ、リ チウムイオンのドープ・脱ドープが可能なシリコン、リ チウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化チタンの いずれかを含む負極と、

正極活物質として、リチウムと遷移金属との複合酸化物 を含む正極とからなる非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】本発明は、フッ素含有芳香族化合物 を含む非水電解液に関し、さらに詳しくは、安全性に優 れ、かつ充放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供 しうる非水電解液に関する。

【0002】また、本発明は、このような非水電解液を 含む非水電解液二次電池に関する。

[0003]

【発明の技術的背景】近年、アルカリ金属の酸化・還元 反応を利用した二次電池が盛んに研究されている。特に リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料を 負極に使用し、リチウムと金属との複合酸化物を正極に 使用した電池は、リチウムイオン電池と呼ばれ、小型 で、軽量であり、かつエネルギー密度が高いため、急速

【請求項2】前記フッ素含有芳香族化合物が、下記一般 式[1]で表される少なくとも一種の化合物であること を特徴とする請求項1に記載の非水電解液。

【化1】

[1]

【請求項4】環状カーボネートが、炭素数が2~5のア ルキレン基を含むカーボネート化合物であり、

鎖状カーボネートが、炭素数が1~5の炭化水素基を含 むカーボネート化合物であることを特徴とする請求項3 に記載の非水電解液。

【請求項5】電解質が、LiPF₆、LiBF₄、LiOS O_2R^1

【化2】

に利用分野が拡大している。ところで、カメラ一体型V TR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しい ポータブル電子機器が次々出現する中、このようなポー タブル電子機器のさらなる機能向上を達成するため、リ チウムイオン電池には、エネルギー密度を高めたり、放 電電流を大きくするなどの性能向上が望まれている。

【0004】このようなリチウムイオン電池において、 正極と負極との間のリチウムイオンのやり取りを行うた めに、非水電解液が用いられている。リチウムイオン電 池は、電極の電位が高いため、水を溶媒とするもので は、加水分解してしまうため、通常、非水溶媒に、アル カリ金属塩を溶解したものが使用されている。

【0005】非水溶媒としては、アルカリ金属塩を溶解 しやすく、かつ電気分解しにくい極性非プロトン性の有 機溶媒が使用されており、代表的なものとして、エチレ ンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカ ーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカー ボネートなどのカーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 ぎ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどのエ ステル類、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジ オキソランなどのエーテル類などが挙げられる。また溶 解されるアルカリ金属塩としては、LiPF₆、LiB F_4 , LiN(CF₃SO₂)₂, LiC1O₄, LiCF₃SO₃ などのリチウム塩が挙げられる。

【0006】このような非水電解液には、使用される電 池の放電性能を向上させるため、導電性が高く、粘度が 低いことが望まれる。また、充放電を繰り返すことによ って、電池性能が劣化しないように、正極・負極に対し て、化学的かつ電気化学的に安定であることが望まれて

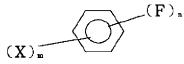
いる。

【 0 0 0 7 】また、このような非水電解液の多くは可燃性であるため、電池から非水電解液が漏液したときに、 着火爆発したり、燃焼したりすることも想定され、非水 電解液の安全性の向上も望まれている。

【0008】このため、たとえば、非水電解液に難燃性のリン酸エステルを添加するもの(特開平8-22839 号公報参照)、ハロゲン化合物を使用するもの(特開昭63-248072号公報参照)などが提案されている。ハロゲン化合物のうち、とくにフッ素化合物は、電気化学的安定性が高く、かつ引火点が高いなどの性質を有している。

【0009】また、電池に万が一の事故が起こり、電池内部でショートしたり、過充電によって電解液が電気分解したり、あるいは外部からの高温に晒されたりしたときに、電池に貯えられたエネルギーが熱として放出され、いわゆる熱暴走が起こる場合がある。このため、市販の電池では、過充電防止、過電流防止、内部温度上昇時のセパレータによるシャットダウンなどの対策が充分に図られているが、非水電解液にも、さらに安全性を向上させることが望まれている。

【0010】電池が熱暴走に至るプロセスは、何らかの原因で、電極と電解液との化学反応が開始する温度に上昇し、この化学反応の発熱速度が、電池の放熱速度を上まったときに、発熱による温度上昇がとまらなくなり、



【0016】(式中、Xは、炭素数 $1\sim10$ の炭化水素基、または酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびフッ素原子から選ばれる少なくとも1種と炭素原子とを含む基を示し、nは $1\sim5$ の整数であり、mは $0\sim3$ の整数であり、 $m+n\leq6$ である。)

また、前記非水溶媒は、環状カーボネートおよび/または鎖状カーボネートを含んでいることが好ましく、環状カーボネートは、炭素数が2~5のアルキレン基を含む

熱暴走にいたるということが知られている。このような 熱暴走を起こりにくくするには、電解液と電極との発熱 速度を低下させることが有効な対策となる。

【0011】以上のような事情を鑑み、本発明者らは、 上記課題を達成するべく、鋭意検討したところ、特定の フッ素含有芳香族化合物を含む非水溶媒を使用すること で、発熱速度を大きくする原因の1つであった正極と電 解液との反応速度が小さい電解液が得られることを見出 し、本発明を完成するに至った。

[0012]

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う 問題点を解決しようとするものであって、安全性に優れ た非水電解液および該非水電解液を含む非水電解液二次 電池を提供することを目的としている。

[0013]

【発明の概要】本発明に係る非水電解液は、フッ素原子 および芳香族環を有するフッ素含有芳香族化合物を含む 非水溶媒と、電解質とからなることを特徴としている。

【0014】前記フッ素含有芳香族化合物は、下記一般 式[1]で表される少なくとも一種の化合物であること が好ましい。

【0015】

【化3】

[1]

カーボネート化合物であり、鎖状カーボネートは、炭素数が $1\sim5$ の炭化水素基を含むカーボネート化合物であることが好ましい。

【0017】電解質は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiOSO_7R^1$ 、

[0018]

【化4】

【0019】(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、炭素数 $1 \sim 6$ のパーフルオロアルキル基である)から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0020】本発明に係る非水電解液二次電池は、前記 非水電解液と、負極活物質として金属リチウム、リチウ ム含有合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能 な炭素材料、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能 な酸化スズ、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能 なシリコン、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能 な酸化チタンのいずれかを含む負極と、正極活物質とし て、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極とか らなる。

[0021]

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る非水電解液および非水電解液二次電池について具体的に説明する。

【0022】[非水電解液]本発明に係る非水電解液は、フッ素含有芳香族化合物を含む非水溶媒と、電解質

(4)

とからなる。

【0023】まず非水電解液を構成する各成分について 説明する。

フッ素含有芳香族化合物

$$(X)_{m}$$
 $(F)_{n}$

【0025】(式中、Xは、炭素数 $1\sim10$ の炭化水素基、または酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびフッ素原子から選ばれる少なくとも1種と炭素原子とを含む基を示し、nは $1\sim5$ の整数であり、mは $0\sim3$ の整数であり、 $m+n\leq6$ である。)

上記一般式[1]で表されるフッ素含有芳香族化合物のうち、特にnが1~5の整数であり、mが0である化合物が好適である。また、フッ素含有芳香族化合物として、Xが炭素数1~4のフッ素置換アルキル基であり、

本発明では、フッ素含有芳香族化合物としては、下記一般式[1]で表される化合物が好ましく使用される。 【0024】 【化5】

[i]

mが1~3の整数、nが1~5の整数であり、 $m+n \le 6$ である化合物も好適である。さらにまた、フッ素含有芳香族化合物として、Xがカルボニル基を含む炭素数2~10の有機基であり、mが1~3の整数、nが1~5の整数であり、 $m+n \le 6$ である化合物も好適である。一般式[1]で表されるフッ素含有芳香族化合物としては、以下に示す化合物が挙げられる。

[0026]

【化6】

【0027】本発明で使用されるフッ素含有芳香族化合物中のフッ素原子数は、少なくとも1以上であればよく、フッ素原子置換数が多くなると、後述する環状カーボネート、鎖状カーボネートなどの非水溶媒との相溶性が悪くなることがある。

【0028】このようなフッ素含有芳香族化合物は、物理的に安全で、熱分解されにくく、難燃性で電気化学的な酸化・還元を受けにくいという特性を有している。 非水溶媒

上記フッ素含有芳香族化合物単独で、非水電解液用の非

$$\begin{array}{ccc}
O & & \\
O - C - O & \\
R^1 - C & - C - R^2
\end{array}$$

【0030】ここで、R1、R2は互いに同一であっても

水溶媒として使用することもできるが、本発明に係る非 水電解液では、上記フッ素含有芳香族化合物と環状カー ボネートおよび/または鎖状カーボネートとを含む非水 溶媒を使用することが好ましい。

[環状カーボネート]環状カーボネートとしては、たと えば下記一般式[2]で表されるカーボネート類が挙げ られる。

【0029】 【化7】

[2]

異なっていてもよく、水素原子、直鎖状,分枝状,環状の

アルキル基、または水素の一部または全部を塩素または 臭素の少なくとも1種で置換したハロゲン置換アルキル 基を示す。直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチ ル基、プロピル基、ブチル基を挙げることができる。分 枝状アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル 基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。 環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブ チル基などが挙げられる。

【0031】また、環状カーボネートとしては、上記式 [2]で表される5員環化合物のみならず6員環化合物 であってもよい。このような環状カーボネートとして、 具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、1,3-プチレンカーボネート、1,3-プチレンカーボネート、2,4-ペンチレンカーボネート、1,3-ペンチレンカーボネート、1,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。

【0032】また、前記プロピレンカーボネートなどのメチル基が水素の一部または全部を塩素または臭素の少なくとも1種で置換したハロゲン置換環状カーボネートを用いることができる。

【0033】本発明では、環状カーボネートとして、炭素数が2~5のアルキレン基を含むものが好ましく、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。

【0034】このような環状カーボネートは2種以上を 混合して使用することもできる。

[鎖状カーボネート]鎖状カーボネートとしては、下記一般式[3]で表されるカーボネート類が挙げられる。 【0035】

【化8】

【0036】式中、R³、R⁴は、互いに同一でも異なっていても良く、直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、または水素の一部または全部をフッ素、塩素、臭素の少なくとも1種で置換したハロゲン置換アルキル基である。【0037】このような鎖状炭酸炭酸エステルとして、具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジープロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどが挙げられる。

【0038】このような鎖状カーボネートのうち、本発明では、炭素数が $1\sim5$ の炭化水素基を含む鎖状カーボネートが好ましく、とくにジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好ましい。

[溶媒組成]前記フッ素含有芳香族化合物は、非水溶媒中に、0.1~100重量%、さらに好ましくは1~90重量

%、最も好ましくは40~80重量%の量で含まれていることが望ましい。

【0039】また、前記環状カーボネートおよび/または鎖状カーボネートは、非水溶媒中に0~99.9重量%、 さらに好ましくは10~99重量%、最も好ましくは20~60 重量%の量で含まれていることが望ましい。

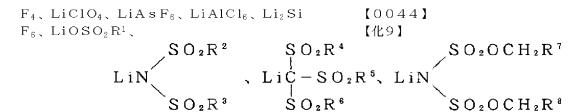
【0040】非水溶媒中に上記のような範囲でフッ素含有芳香族化合物が含まれていると、正極と電解液との反応性が低くなり、電池の安全性を向上させることができる。上記のような溶媒組成の非水溶媒を含む非水電解液は、充電状態にある正極と混合したときの最大発熱速度が、フッ素含有芳香族化合物を含んでいない非水電解液と比べて、約1/10以下に低下する。

【0041】なお、最大発熱速度は、発熱反応(本発明では、正極と非水電解液との反応)における、最大の発熱速度を表し、同条件で最大発熱速度を測定した場合、最大発熱速度が小さいものは温度上昇が緩やかで安全である。これに対し、最大発熱速度が大きいものは、温度上昇が急激であり、たとえば充分な冷却設備が備えていないと、発熱速度が吸熱速度を上回り、反応物質が熱暴走するという危険性を含んでいる。

【0042】このような最大発熱速度は、アクセレレーティングカロリーメータ(以後、ARCと称す)を用いて、測定される。なおARCは、反応性化学物質の危険性を評価する手法の1つである(Thermochimica Acta,37(1980),1-30)。ARCは、反応性物質を徐々に昇温し、反応性物質から発生する反応熱を検知すると、周囲の温度を反応性物質の温度上昇と一致させて上昇させ、反応性物質を擬断熱状態におくものであり、これによって、反応性物質の自己発熱分解が忠実に再現される。

[他の溶媒] 本発明に係る非水電解液では、非水溶媒として、上記以外の他の溶媒を含んでいてもよく、他の溶媒としては、アーブチロラクトン、アーバレロラクトン、3-メチルーアーブチロラクトン、2-メチルーアーブチロラクトンなどの環状エステル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸メチル、古草酸メチルなどの鎖状エステル、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルートラヒドロフラン、3-メチルー1,3-ジオキソラン、2-メチルー1,3-ジオキソランなどの環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどの鎖状エーテル、スルホランなどのような含イオウ化合物を挙げることができる

【0043】これらの溶媒は、1種または2種以上を混合して使用することができる。 $\underline{\mathfrak{s}}$ 解質本発明で使用される電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、特に限定されることなく使用することができる。具体的には、 $\mathrm{Li}\,\mathrm{PF}_6$ 、 $\mathrm{Li}\,\mathrm{B}$



【0045】(式中、R1~R8は、互いに同一であって も異なっていてもよく、炭素数1~6のパーフルオロア ルキル基である) などのリチウム塩、およびこれらのリ チウムがアルカリ金属に置換されたアルカリ金属塩など が挙げられる。これらは、1種または2種以上混合して

使用することができる。 【0046】これらのうち、特に、LiPF₆、LiB F_4 , LiOSO₂R¹,

[0047] 【化10】

【0048】が好ましい。このような電解質は、通常、 0.1~3.0モル/リットル、好ましくは0.5~2.0 モル/リットルの濃度で、非水電解液中に含まれている ことが望ましい。

【0049】非水電解液二次電池

本発明に係る非水電解液二次電池は、前記非水電解液 と、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合 金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材 料、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化ス ズ、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能なシリコ ン、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化チ タンのいずれかを含む負極と、正極活物質として、リチ ウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極とから構成さ れる。

【0050】このような非水電解液二次電池は、たとえ ば円筒型非水電解液二次電池に適用できる。円筒型非水 電解液二次電池は、図1に示すように負極集電体9に負 極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正 極活物質を塗布してなる正極 2 とを、非水電解液を注入 されたセパレータ3を介して巻回し、巻回体の上下に絶 縁板4を載置した状態で電池缶5に収納してなるもので ある。電池缶5には、電池蓋7が封口ガスケット6を介 してかしめることにより取り付けられ、それぞれ負極リ ード11および正極リード12を介して負極1あるいは 正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極と して機能するように構成されている。なおセパレータは 多孔性の膜である。

【0051】この電池では、正極リード12は、電流遮 断用薄板8を介して電池蓋7との電気的接続が図られて いてもよい。このような電池では、電池内部の圧力が上 昇すると、電流遮断用薄板8が押し上げられ変形し、正 極リード12が上記薄板8と溶接された部分を残して切 断され、電流が遮断される。

【0052】このような負極1を構成する負極活物質と しては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオン をドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料のいずれ を用いることができる。これらのうちで、リチウムイオ ンをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料を用い ることが好ましい。このような炭素材料としてはグラフ ァイトでも非晶質炭素でもよく、活性炭、炭素繊維、カ ーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ等あらゆ る炭素材料を用いることができる。

【0053】また正極2を構成する正極活物質として は、LiCoO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、 LiNi、Co(1-x) O2等のリチウムと遷移金属とからなる 複合酸化物、V₂O₅などを用いることができる。

【0054】なお本発明に係る非水電解液二次電池は、 電解液として以上説明した非水電解液を含むものであ り、電池の形状および形態等は前記図1に限定されず、 コイン型、あるいは角型などであってもよい。

[0055]

【発明の効果】本発明に係る非水電解液は、フッ素含有 芳香族化合物を含み、かつ特定の溶媒組成の非水溶媒を 使用しているので、正極との反応による発熱速度が低 く、安全性に優れている。またこのような非水電解液 は、伝導性が実用レベルにあり、しかも電解質の分離す ることなどがない。

【0056】このような非水電解液は、リチウムイオン 二次電池用の電解質として好適に使用することができ る。

[0057]

【実施例】以下、本発明について実施例に基づいてさら に具体的に説明するが、本発明は、これら実施例により 何等限定されるものではない。

[0058]

【実施例1】非水電解液の調製

プロピレンカーボネート(PC)とジメチルカーボネート(DMC)と下記一般式で表されるフッ素含有芳香族化合物とを、プロピレンカーボネート:ジメチルカーボネート:フッ素含有芳香族化合物(モル比)=15:15:70となるように混合した非水溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルとなるように溶解して非水電解液を調製した。【0059】

【化11】

【0060】最大発熱速度測定用正極の作製

LiCoO $_2$ とPVDF(ボリ(フッ化ビニリデン))とグラファイトとを、91:3:6の重量比となるように混合し、NMPでスラリー状としたものアルミ箔に塗布し、乾燥したのちプレスして正極を作製した。こうして得られた正極と、Li負極と、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとが体積比1:1で混合された溶媒にLiPF $_6$ を1モル/リットルとなるように溶解した充電用非水電解液(プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとが体積比1:1で混合された溶媒にLiPF $_6$ を1モル/リットルとなるように溶解したもの)を使用して、4.4Vで定電圧充電を行った。充電したのち、2時間経ったときの電位は4.38Vであった。この電極を、充分に洗浄・乾燥し、ジメチルカー

ボネートを除去した。この電極を 2 mm角程度に裁断して、最大発熱速度測定用正極を作製した。

【0061】最大発熱速度測定

アルゴン雰囲気下で、上記調製した非水電解液 0.3 ml と最大発熱速度測定用正極 1.00 gとを混合し、測定サンプルを作製した。

【 O O 6 2 】測定は、COLUMBIA SCIENTIFIC社のARC IM (Accelerating Rate Calorimeter)を使用して、定法によって行った。測定温度範囲は、40~350℃とした。なお、発熱速度とは、単位時間あたりのサンプルの自己温度上昇分を表し、最大発熱速度とは測定期間中の発熱速度の最大値である。

【0063】結果を表1に示す。

[0064]

【実施例2~8】実施例1において、使用するフッ素含有芳香族化合物を表1に示すものにした以外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、最大発熱速度を測定した

【0065】結果を表1に示す。

[0066]

【比較例1】実施例1において、使用するフッ素含有芳香族化合物を表1に示すものにした以外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、最大発熱速度を測定した。

【0067】結果を表1に示す。

[0068]

【表1】

表 1

<u></u>						
	フッ素含有芳	溶媒組成 (重批)			最大発熱速	
	香族化合物	PC	DMC	フッ素化合物	度(℃/分)	
実施例1	CH₃CO →	15	15	70	2	
実施例 2	CH₃COO -⊘	15	15	70	1 未離	
実施例3	СН₃О -Ф	15	15	70	2	
実施例 4	СР₃ -⊙- ғ	15	15	70	1 未満	
実施例5	F- (⊙)	20	20	60	1 未満	
実施例 6	P - (©) P	20	20	60	1 未満	
実施例 7	F-∕⊘ F	20	20	60	1 未満	
実施例8	r-{⊙ ^F F	20	20	60	1 未満	
比較例1	使用せず	0	100	_	100 U L	

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示

す概略断面図である。 【符号の説明】 1・・・・負極7・・・・電池蓋2・・・・正極8・・・・電流遮断用薄板3・・・・セパレータ9・・・・負極集電体4・・・・絶縁板10・・・・正極集電体5・・・・電池缶11・・・・負極リード

6・・・・封口ガスケット 12・・・・正極リード

【図1】

